

2011 年度 修士論文要旨

チップ増強ラマン散乱・赤外分光法を用いた ポリマーナノコンポジットの界面における分子間相互作用の研究

関西学院大学大学院理工学研究科
化学専攻 尾崎研究室 三宅 健

【序】 ポリマー材料の物性に飛躍的な向上が現れるため、ポリマーにナノサイズのフィラーを分散させたポリマーナノコンポジットの作製・研究が盛んに行われている。カーボンナノチューブ (CNT) は非常に優れた導電性・機械的特性などを持つため、理想のフィラーとして期待されている。フィラーの分散状態が物性に影響する事から、ポリマー/フィラー界面における相互作用がポリマーナノコンポジットの物性に寄与する、と考えられる。本研究では、ポリマー/CNT の界面における化学的・物理的相互作用を赤外・ラマン分光法を用いて調べ、ナノコンポジットの物性制御のための基礎研究を行う事を目的とした。フィラーとして単層 CNT (SWNT) と多層 CNT (MWNT) それぞれを用い、それらの構造の違いから生じる相互作用の比較を行った。

【実験】 PS/SWNT (1~3 atom% カルボキシル化) の *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 溶液から、キャスト法で PS/SWNT フィルムを作製した。PS ジクロロメタン溶液に MWNT エタノール分散液を滴下し、PS/MWNT を沈殿として得た。この沈殿を 120°C でホットプレスし、PS/MWNT フィルムを作製した。作製した各フィルムを 120°C で一晩真空乾燥して溶媒を完全に除去し、赤外・ラマン分光測定を試料とした。

【結果・考察】 赤外スペクトルにおいては CNT のバンドは観測できず、PS/CNT 間の相互作用を示す有意な変化も観測されなかった。一方、ラマンスペクトルではコンポジット化に伴い、SWNT の G バンド (1590 cm^{-1} 付近; グラファイト面内振動に由来、SWNT ではチューブ軸方向の G^+ と円周方向の G^- に分離) の狭化および G^- バンドの強度減少、SWNT および MWNT の G' バンド (2700 cm^{-1} 付近; 欠陥由来の D バンドの倍音) の高波数シフトが観測された。

ラマンスペクトルのフェニル環伸縮および G バンド領域に対して、3 次微分で観測されたピーク数を見積もり、カーブフィッティングを行った。図 1 に G^+ バンドのフィッティング曲線を示す。バンドの半値幅は、購入したままの SWNT 粉末を一度 DMF に溶かす事で約 60%, PS マトリクスに挿入する事で更にその約 90% に減少した。溶解による精製および PS への挿入による、SWNT の結晶性向上が示唆される。補強材の完全性向上は、ポリマーナノコンポジット全体の物性向上に繋がる。一方 MWNT では、この狭化は観測されなかった。外層では SWNT の場合と同様の作用が働くが内層までは影響されない、と考えられる。また、PS への挿入によって SWNT の G^+ バンドに対する G^- バンドの強度は減少した。1 次元構造体である CNT の円周方向の運動が PS からの物理的圧縮で制限されている、と考えられる。

G' バンドは、MWNT および SWNT の両方でコンポジット化による高波数シフトを示した。そのシフト幅は、CNT 添加量が多くなるほど小さくなった。添加量が増えるに従って CNT 同士がバンドルしてしまい、PS との界面の割合が減少して CNT 粉末に近い状態になる事が、上記の結果の原因として考えられる。

図 2 に銀コートチップを PS/SWNT 試料上で走査し、100 nm 毎に測定したチップ増強ラマン散乱 (TERS) スペクトルと、比較として同位置における顕微ラマンスペクトルを示す。顕微ラマンスペクトルでは各点における違いは殆ど見られなかった。TERS スペクトルでも、PS のバンドでは殆ど違いが観測できなかった。しかし SWNT のバンドに関しては、その分散状態を反映し、場所毎に強度の大きく異なるスペクトルが得られた。SWNT 強度が高い、即ちチップ下に SWNT が多く存在するほど、 G' バンドは低波数側に観測された。通常のラマンスペクトルの結果と同様に、CNT がよく分散するほど、 G' バンドは高波数側に観測された。

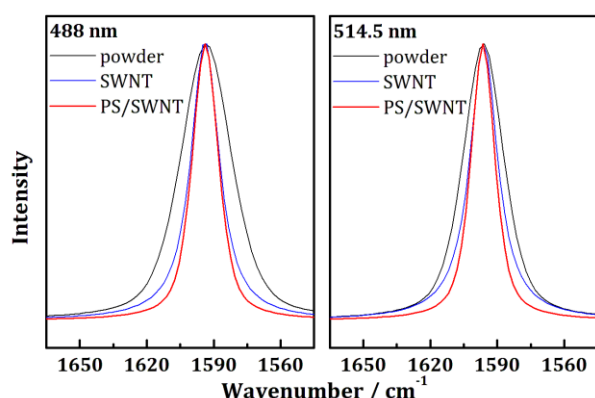


図 1. G^+ バンド フィッティング曲線

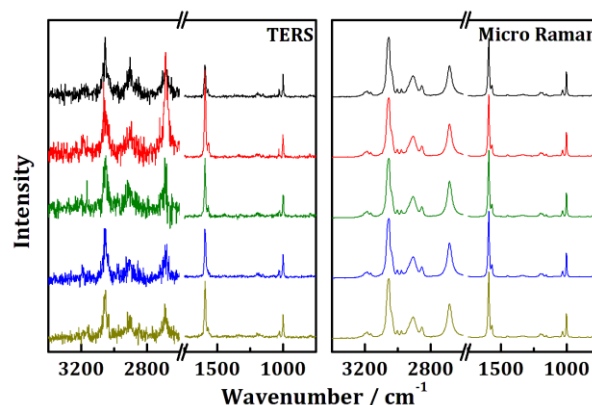


図 2. PS/SWNT の場所依存 TERS スペクトル